

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

4

DE 00 / 406

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 11 APR 2000

WIPO PCT

Bescheinigung

Die ROBERT BOSCH GMBH in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Schutzschicht“

am 12. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole B 01 D und G 08 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 28. März 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag


Ebert

Aktenzeichen: 199 05 776.1

02.02.99

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Schutzschicht

Stand der Technik

15

20

30

Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht, die für CO₂ relativ durchlässig und für SO₂ relativ undurchlässig ist. Eine derartige Schutzschicht wird beispielsweise dazu verwendet, bei einem Rauchsensor eine CO₂-sensitive Polymerschicht vor einer Beschädigung bzw. Kontamination durch SO₂ zu schützen. Eine solche CO₂-sensitive Polymerschicht dient bei einem Brandmelder als Gassensor und detektiert einen CO₂-Gehalt eines Raumes, in dem der Brandmelder angebracht ist. Vorzugsweise besteht die CO₂-sensitive Polymerschicht aus einer Membran, die aus einer polymeren Matrix (z.B. Polydimethylsiloxan), einer Hilfsbase (Tetraalkylammoniumhydroxid) und einem pH-sensitiven Farbstoff (z.B. Thymolblau oder andere Derivate) aufgebaut ist. Eine Beaufschlagung dieser CO₂-sensitiven Membran mit CO₂ führt zu reversiblen Reaktionen, die vorzugsweise optisch, insbesondere auch elektrisch oder massensensitiv, nachweisbar sind und somit einen Rückschluß auf den CO₂-Gehalt im überwachten Raum zulassen.

35

Wenn jedoch SO₂ auf diese CO₂-sensitive Membran auftrifft, führt dies zu irreversiblen Reaktionen des Sensormaterials und somit zu einer Zerstörung der CO₂-sensitiven Eigenschaft des Sensors. Da diese Reaktion der Sensormembran SO₂ irreversibel ist, kommt

R. 34998

es auf der Membran zu einer Anreicherung von SO_2 -
Reaktionsprodukten, so daß selbst eine geringe SO_2 -Konzentration
im Laufe der Zeit die Sensormembran beschädigt und deren CO_2 -
Sensitivität reduziert, wodurch der mit diesem CO_2 -sensitiven
5 Membransensor ausgestattete Brandmelder letztlich unbrauchbar
wird.

Bekannte Schutzschichten sind als Pulverpreßkörper oder
Granulate ausgebildet, die für SO_2 relativ undurchlässig und für
10 CO_2 relativ durchlässig sind. Ebenso sind Molekularfilter
bekannt, die Unterschiede in der Molekularstruktur der CO_2 -
Moleküle ausnutzen und somit für SO_2 -Moleküle relativ
undurchlässig und für CO_2 -Moleküle relativ durchlässig sind.
Wenn eine derartige Schutzschicht zum Schutz eines CO_2 -Sensors
15 verwendet wird, besteht jedoch der Nachteil, daß die CO_2 -
Moleküle erst diese Schutzschicht durchdringen müssen, um zum
 CO_2 -Sensor zu gelangen. Dementsprechend kann sich für die CO_2 -
Moleküle die Zeitdauer, welche die CO_2 -Moleküle benötigen, um
bis zum CO_2 -Sensor zu gelangen, erheblich vergrößern. Diese
20 Zeitvergrößerung wirkt sich besonders stark aus, wenn sich die
 CO_2 -Moleküle bei Fehlen einer gerichteten Strömung lediglich
aufgrund ihrer temperaturbedingten kinetischen Energie bewegen
(sogenannte „Braunsche Bewegung“), was z.B. bei der
Rauchausbreitung im Brandfall regelmäßig vorliegt. Wenn demnach
eine solche Schutzschicht bei einem Brandmelder verwendet wird,
vergrößert sich durch die zur Durchdringung der Schutzschicht
erforderliche Zeitdauer die Ansprechzeit des Brandmelders, das
heißt die Zeit, bis der CO_2 -Sensor eine erhöhte CO_2 -Konzentration
detektiert.

30 Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße Schutzschicht mit den Merkmalen des
Anspruches 1 hat demgegenüber den Vorteil, daß die CO_2 -Moleküle
35 lediglich eine relativ kurze Zeitdauer benötigen, um die
Schutzschicht zu durchdringen. Bei der Verwendung der

erfindungsgemäßen Schutzschicht in einem Brandmelder ergibt sich dadurch der Vorteil, daß die durch die Schutzschicht bedingte Verlängerung der Ansprechzeit des Brandmelders reduziert wird.

5 Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß das
Oxidationsprodukt von SO_2 , nämlich SO_3 , ein stark oxidierend und
hygroskopisch wirkendes Säureanhydrid ist, das regelmäßig sofort
zu Sulfat (SO_4^{2-}) weiter reagiert. Die sich damit ausbildenden
Sulfate können sich jedoch am Trägermaterial ablagern, so daß
10 die Sulfate in der Schutzschicht adsorbiert werden.

Die SO_2 -Moleküle werden auf diese Weise auf dem Träger
angereichert bzw. darauf gespeichert, während die CO_2 -Moleküle
ohne Reaktion die Schutzschicht durchdringen können. Da
15 theoretisch ein einziger Kontakt eines SO_2 -Moleküls mit der mit
dem Oxidationsmittel ausgestatteten Trägeroberfläche ausreicht,
um die genannte Reaktion auszulösen, müssen in der Schutzschicht
keine komplizierten Strukturen - wie z.B. bei einem
Pulverpresskörper - ausgebildet werden, um diesen einen Kontakt
20 mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit gewährleisten zu
können. Dementsprechend müssen die CO_2 -Moleküle auch keine
komplizierte Schutzschichtstruktur durchdringen, so daß die CO_2 -
Moleküle relativ ungehindert und unverzögert die
erfindungsgemäße Schutzschicht durchdringen können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Träger
wenigstens ein Rohr aufweisen, dessen Innenwandung mit dem
Oxidationsmittel versehen ist. Bei dieser Ausführungsform müssen
die SO_2 -Moleküle und die CO_2 -Moleküle dieses Rohr axial
30 durchdringen, wobei nach den Gesetzen der
Wahrscheinlichkeitslehre ein Wahrscheinlichkeitswert dafür
vorliegt, daß die Moleküle auf die mit dem Oxidationsmittel
beschichtete Innenwandung des Rohres auftreffen. Durch diesen
Kontakt kann dann ein SO_2 -Molekül am Träger adsorbiert werden,
35 während ein CO_2 -Molekül ohne Reaktion davon abprallt und seinen
Weg fortsetzt. Über ein Verhältnis von Rohrquerschnitt zu

R. 34998

Rohrlänge kann in Abhängigkeit einer mittleren freien Weglänge der Moleküle der Wert für diese Adsorptionswahrscheinlichkeit ermittelt werden.

5 Weitere wichtige Merkmale und Vorteile der erfindungsgemäßen Schutzschicht ergeben sich aus den Unteransprüchen, aus den Zeichnungen und aus der zugehörigen Figurenbeschreibung anhand der Zeichnungen.

10 Zeichnungen

Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Schutzschicht sind in den Zeichnungen dargestellt und werden im folgenden näher erläutert. Es zeigen, jeweils schematisch,

15 Fig. 1 einen Längsschnitt durch eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schutzschicht,

20 Fig. 2 eine perspektivische Ansicht auf eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schutzschicht,

Fig. 3 einen Seitenansicht auf eine dritte Ausführungsform der Erfindung und

Fig. 4 eine Seitenansicht (Fig. 4a) und eine Draufsicht (Fig. 4b) auf eine vierte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schutzschicht.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

30 Entsprechend Fig. 1 ist in einem Raum 1 an einer Wand 2, insbesondere an einer Raumdecke, ein Rauchmelder 3 angebracht, der im Falle einer Rauchentwicklung im Raum 1 ein entsprechendes Warnsignal abgeben soll. Der Rauchmelder 3 enthält zu diesem
35 Zweck einen CO₂-sensitiven Sensor 4, der mit einer CO₂-sensitiven Membran 5 ausgestattet ist. Darüber hinaus weist der Rauchmelder

3 einen Träger 10 auf, der hier als ein zylindrisches, insbesondere kreiszyllindrisches, Rohr 6 ausgebildet ist. Dieses Rohr 6 ist bei dieser Ausführungsform Bestandteil einer mit einer geschweiften Klammer gekennzeichneten, erfindungsgemäßen Schutzschicht 7. Durch diese Schutzschicht 7, das heißt durch das Rohr 6, ist der CO₂-Sensor 4 vom Raum 1 abgetrennt.

Das Rohr 6 ist an einem axialen Ende am Rauchmelder 3 gasdicht angebracht, wobei das Rohr 6 den CO₂-Sensor 4 einschließt. Das dem CO₂-Sensor 4 gegenüberliegende axiale Ende des Rohres 6 ist offen und somit einem im Raum 1 enthaltenen Gas ausgesetzt. Eine Innenwandung 8 des Rohres 6 ist mit einer Beschichtung 9 aus einem nichtflüchtigen Oxidationsmittel versehen. Als Oxidationsmittel kann beispielsweise Kaliumpermanganat verwendet werden. Das Rohr 6 kann beispielsweise aus Aluminiumoxid gebildet sein.

Die erfindungsgemäße Schutzschicht arbeitet wie folgt:

Sobald ein SO₂-Molekül auf die Innenwandung 8 des Rohres 6 auftrifft (die Bewegungsbahn eines solchen SO₂-Moleküles ist durch eine unterbrochene Linie symbolisiert), wird durch das Oxidationsmittel das SO₂-Molekül zu einem SO₃-Molekül aufoxidiert, wobei sich außerdem Braunstein (MnO₂) ausbildet. Das Säureanhydrid SO₃ reagiert sofort weiter zu (SO₄²⁻) und verbindet sich mit freigesetzten Kaliumverbindungen zu K₂SO₄. Die durch diese Reaktionen gebildeten Festkörper, nämlich MnO₂ und K₂SO₄, setzen sich an der Innenwandung 8 des Rohres 6 fest, so daß insoweit die SO₂-Moleküle vom Träger 10 der Schicht 7 bzw. vom Rohr 6 adsorbiert werden. Vorzugsweise ist das Rohr 6 aus einem korrosionsbeständigem bzw. gegenüber schwefelsauren Medien resistenten Material hergestellt, so daß weder die SO₂-, die SO₃-Moleküle noch (SO₄²⁻) das Rohr 6 beschädigen können.

R. 34998

Im Unterschied zu einem SO_2 -Molekül wird ein CO_2 -Molekül, dessen Bewegungsbahn mit einer durchgezogenen Linie symbolisiert ist, von der Innenwandung 8 des Rohres 6 nicht adsorbiert, sondern ggf. abgelenkt, wobei das CO_2 -Molekül ohne größere
5 Zeitverzögerung auf die Membran 5 des CO_2 -Sensors 4 auftreffen kann. Sobald eine hinreichende Menge an CO_2 -Molekülen auf der Membran 5 entsprechende Reaktionen ausgelöst hat, gibt der Rauchmelder 3 das Warnsignal ab.

10 Gemäß Fig. 2 kann der Träger 10 der erfindungsgemäßen Schutzschicht 7 auch als Block ausgebildet sein, der aus einer Vielzahl nebeneinander angeordneter und achsparallel zueinander ausgerichteter zylindrischer Rohre 6 aufgebaut sein. Die Rohre 6
15 haben bei dieser Ausführungsform einen rechteckigen, insbesondere quadratischen, Querschnitt. Auch hier sind die Innenwandungen 8 mit der Oxidationsmittel-Beschichtung 9 versehen.

20 Derartige blockartige Träger 10 lassen sich besonders einfach aus Katalysatormonolithen herstellen, die lediglich noch mit der Oxidationsmittel-Beschichtung 9 versehen werden müssen.

Entsprechend Fig. 3 kann der Träger 10 der Schutzschicht 7 auch als Block ausgebildet sein, bei dem die einzelnen Rohre 6 bezüglich einer senkrecht auf der Zeichnungsebene stehenden Geraden oder eines Punktes 11 radial ausgerichtet sind. Bei der in Fig. 3 dargestellten speziellen Ausführungsform sind die Rohre 6 nicht zylindrisch ausgebildet, sondern mit einem Querschnitt ausgestattet, der sich in Richtung auf den Punkt
30 oder die Gerade 11 hin verjüngt. Diese Ausführungsform ermöglicht ein Eindringen von Molekülen in die Rohre 6 aus einem großen Raum-Winkelbereich, so daß CO_2 -Moleküle aus nahezu allen Raumrichtungen zum CO_2 -Sensor 4 gelangen können.

35 Entsprechend den Fig. 4a und 4b ist der Träger 10 der Schutzschicht 7 wiederum aus einem Block gebildet, der hier aus

mehreren, übereinander gestapelten Gittern 12 gebildet ist, die jeweils aus einer Vielzahl von einander kreuzenden Gitterstäben 13 gebildet sind. Die einzelnen Gitter 12 brauchen dabei nicht wie in den Fig. 4a und 4b zueinander fluchtend

5 aufeinanderliegen, vielmehr können die einzelnen Gitter 12 auch versetzt zueinander angeordnet sein. Die Oxidbeschichtung 9 ist hier auf die Oberfläche der Gitterstäbe 13 aufgebracht. Durch die Anzahl der aufeinander gestapelten Gitter 12 und durch deren Maschenweite wird die Adsorptionswahrscheinlichkeit bestimmt,
10 das heißt der Wahrscheinlichkeitswert dafür, daß ein in die Schutzschicht 7 eindringendes SO_2 -Molekül auf die Oberfläche eines der Gitterstäbe 13 auftrifft, dort mit dem Oxidationsmittel reagiert und so in der Schutzschicht 7 adsorbiert wird.

R. 34998

02.02.99

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Ansprüche

15

1. Für CO₂ relativ durchlässige und für SO₂ relativ undurchlässige Schutzschicht mit einem gasdurchlässigen Träger (10) aus einem gegenüber schwefelsauren Medien, z.B. SO₂ und SO₃, resistenten Material, der eine Oberfläche (8) aufweist, die einem Gas aussetzbar ist und mit einem Oxidationsmittel versehen ist, dessen Oxidationspotential ausreicht, SO₂ zu oxidieren.

20

2. Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtflüchtiges Oxidationsmittel verwendet wird.

3. Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Kaliumpermanganat verwendet wird.

4. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) aus Aluminiumoxid besteht.

30

5. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) wenigstens ein Rohr (6) aufweist, dessen Innenwandung (8) mit dem Oxidationsmittel versehen ist.

35

R. 34998

6. Schutzschicht nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) als Block ausgebildet ist, der aus einer Vielzahl von aneinander angeordneten zylindrischen Rohren (6) aufgebaut ist, die zueinander achsparallel ausgerichtet sind.

5

7. Schutzschicht nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) kreiszylindrisch ausgebildet sind.

10

8. Schutzschicht nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) als Block ausgebildet ist, der aus mehreren aneinander angeordneten Rohren (6) aufgebaut ist, die bezüglich einer Geraden oder bezüglich eines Punktes (11) radial ausgerichtet sind.

15

9. Schutzschicht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) einen Querschnitt aufweisen, der sich zur Geraden bzw. zum Punkt (11) hin verjüngt.

20

10. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) wenigstens ein aus sich kreuzenden Gitterstäben (13) aufgebautes Gitter (12) aufweist, wobei die Gitterstäbe (13) mit dem Oxidationsmittel versehen sind.

11. Schutzschicht nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) als Block ausgebildet ist, der aus mehreren, aufeinandergestapelten Gittern (12) aufgebaut ist.

30

12. CO₂-Sensor, insbesondere für einen Rauchmelder, dadurch gekennzeichnet, daß der CO₂-Sensor (4) mit einer Schutzschicht (7) nach einem der vorhergehenden Ansprüche ausgestattet ist, die den CO₂-Sensor (4) von einem auf einen CO₂-Gehalt zu überwachenden Raum (1) trennt.

02.02.99

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Zusammenfassung

15

Eine für CO₂ relativ durchlässige und für SO₂ relativ undurchlässige Schutzschicht (7) soll so ausgebildet werden, daß sich für CO₂-Moleküle eine reduzierte Durchdringungszeit ergibt.

20

Die erfindungsgemäße Schutzschicht (7) weist dazu einen gasdurchlässigen Träger (10) aus einem gegenüber schwefelsauren Medien, z.B. SO₂ und SO₃, resistenten Material auf, der eine Oberfläche (8) aufweist, die einem Gas aussetzbar ist und mit einem Oxidationsmittel versehen ist, dessen Oxidationspotential ausreicht, SO₂ zu oxidieren. (Fig. 1)

1/2

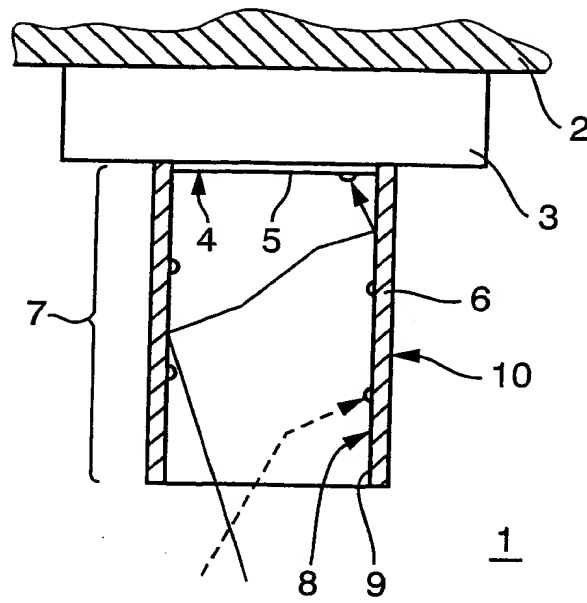


Fig. 1

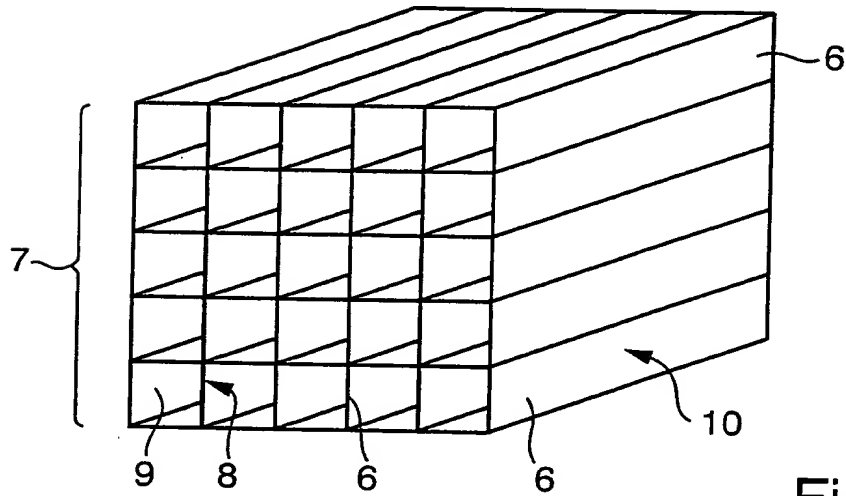


Fig. 2

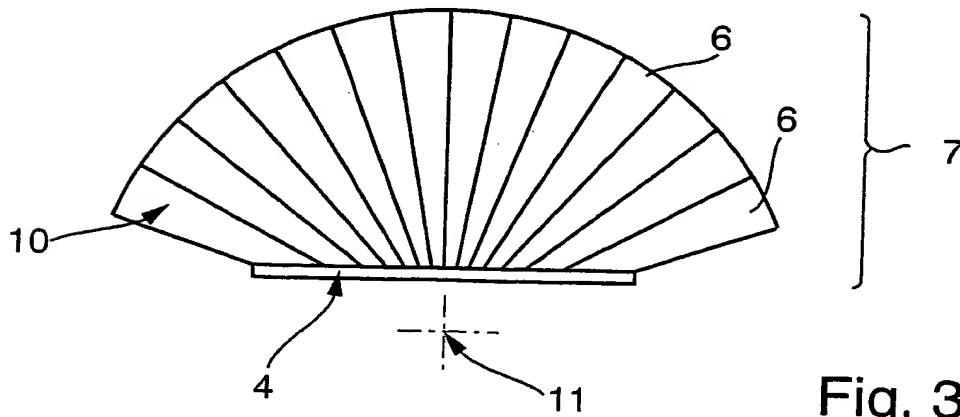


Fig. 3

2/2

